

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Masaki KOBAYASHI
Title: COMPOSITIONALLY GRADED SINTERED ALLOY AND
METHOD OF PRODUCING THE SAME
Appl. No.: Unassigned
Filing Date: 03/26/2004
Examiner: Unassigned
Art Unit: Unassigned

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application:

- JAPAN Patent Application No. 2003-087973 filed 03/27/2003.

Respectfully submitted,

Date March 26, 2004

FOLEY & LARDNER LLP
Customer Number: 22428
Telephone: (202) 672-5414
Facsimile: (202) 672-5399

By 

Richard L. Schwaab
Attorney for Applicant
Registration No. 25,479

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月27日
Date of Application:

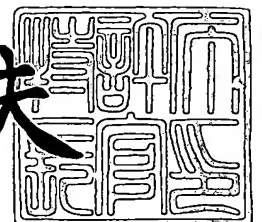
出願番号 特願2003-087973
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-087973]

出願人 東芝タンガロイ株式会社
Applicant(s):

2004年 3月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3018573

【書類名】 特許願

【整理番号】 1-03025

【提出日】 平成15年 3月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C22C 29/08

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区堀川町580番地 ソリッドスクエア 東芝タンガロイ株式会社内

【氏名】 小林 正樹

【特許出願人】

【識別番号】 000221144

【氏名又は名称】 東芝タンガロイ株式会社

【代表者】 徳永 昭大

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004237

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 傾斜組成焼結合金及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1～40重量%の鉄族金属と、0.1～10重量%のCr, Au, Ge, Cu, Sn, Al, Ga, Ag, In, Mn, Pbの中から選ばれた少なくとも1種以上の特定金属元素と、残りが周期律表の4a, 5a, 6a族金属の炭化物、窒化物及びこれらの相互固溶体の中の少なくとも1種以上を主成分とする硬質相と不可避不純物とからなる焼結合金において、該特定金属元素は該焼結合金の表面から内部に向かって漸次増加し、該焼結合金の表面から1mm以上内部における該特定金属元素の平均濃度 (C_{ai}) と、表面から0.1mm内部までの該特定金属元素の平均濃度 (C_{as}) との比が1.3以上 ($C_{ai}/C_{as} \geq 1.3$) である傾斜組成焼結合金。

【請求項 2】

上記特定金属元素が、Cr, Al, Mnの中から選ばれた少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項 1 記載の傾斜組成焼結合金。

【請求項 3】

上記特定金属元素が、Au, Cu, Agの中から選ばれた少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項 1 記載の傾斜組成焼結合金。

【請求項 4】

上記特定金属元素が、Ge, Sn, Ga, In, Pbの中から選ばれた少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項 1 記載の傾斜組成焼結合金。

【請求項 5】

結合金の表面から1mm以上内部における該特定金属元素の平均濃度 (C_{ai}) と、表面から0.1mm内部までの該特定金属元素の平均濃度 (C_{as}) との比 (C_{ai}/C_{as}) が、2以上20以下であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の傾斜組成焼結合金。

【請求項 6】 上記鉄族金属は、上記焼結合金の表面から内部に向かって漸次増加し、該焼結合金の表面から1mm以上内部における該鉄族金属の平均濃度 (C_{bi}) と、表面から0.1mm内部までの該鉄族金属の平均濃度 (C_{bs}) との比

が 1.1 以上 ($Cb_i / Cb_s \geq 1.1$) である請求項 1～5 のいずれかに記載の傾斜組成焼結合金。

【請求項 7】上記特定金属元素の含有量は、上記鉄族金属の含有量に対して 5～50 重量%である請求項 1～6 のいずれかに記載の傾斜組成焼結合金。

【請求項 8】上記硬質相は、炭化タングステン、または炭化タングステンと 4a, 5a, 6a 族金属の炭化物、窒化物及びこれらの相互固溶体の中の少なくとも 1 種以上からなる立方晶化合物とである請求項 1～7 のいずれかに記載の傾斜組成焼結合金。

【請求項 9】上記硬質相は、チタンの炭化物、窒化物、炭窒化物の中の少なくとも 1 種を 30 重量%以上と、残りがチタンを除く 4a, 5a, 6a 族金属の炭化物、窒化物、炭窒化物の中の少なくとも 1 種以上とである請求項 1～8 のいずれかに記載の傾斜組成焼結合金。

【請求項 10】1～40 重量%の鉄族金属粉末と、0.1～10 重量%の Cr, Au, Ge, Cu, Sn, Al, Ga, Ag, In, Mn, Pb の中から選ばれた少なくとも 1 種以上の特定金属元素粉末と、残り周期律表の 4a, 5a, 6a 族金属の炭化物、窒化物及びこれらの相互固溶体の中の少なくとも 1 種以上からなる硬質相形成粉末とを粉碎混合して混合粉末を得る第 1 工程、該混合粉末を所定の形状に成形して粉末成形体を得る第 2 工程、該粉末成形体を特定金属元素の蒸気圧以上の不活性雰囲気中で 1250～1550℃に加熱・保持して焼結する第 3 工程、加熱保持温度から液相凝固温度までの温度範囲において、特定金属元素の蒸気圧以下の不活性雰囲気に変更する第 4 工程とからなる傾斜組成焼結合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、刃先交換型チップ、ドリル、エンドミルなどの切削工具、ダイ、パンチ、スリッターなどの耐摩耗工具、カッタービットなどの土木建設工具に代表される各種工具に使用される超硬合金、サーメット、及びこれらに硬質膜を被覆した被覆焼結合金の基材として最適な傾斜組成焼結合金とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】WC-Co系、WC-(W, Ti, Ta)C-Co系に代表される超硬合金やTiC-Fe, Ti(C, N)-WC-TaC-Niに代表されるサーメットなどの硬質焼結合金は、炭化物硬質相の粒度、金属結合相の量、他炭化物(VC, Cr₃C₂, Mo₂C, ZrCなど)の添加量などを調整することにより、切削工具、耐摩耗工具及び部品などの各用途で必要となる硬さ、強度、靱や耐摩耗性、耐欠損性、耐チップング性などの合金特性、実用性能を得ている。しかし、硬さと靱性（あるいは耐摩耗性と耐欠損性）は相反する合金特性であり、両方を同時に改善することは非常に困難である。その改善策として、Cr, Mo, Al, Si, Mnなどを添加して結合相を強化する方法がある（例えば、特許文献1～3）。一方、焼結合金の表面と内部とで結合相量、添加炭化物量やWC粒度を変化させ、表面近傍を高硬度、高耐摩耗性あるいは高強度、高靱性とした傾斜組成・組織とする方法もある（例えば、特許文献4～9）。傾斜化する方法は、工具刃先となる表面近傍の強化に着目しており、合理的かつ効果的な方法と言える。

【0003】

【特許文献】

【特許文献1】特開平7-138691号公報

【特許文献2】特表2000-503344号公報

【特許文献3】特開2001-81526号公報

【特許文献4】特開平2-209448号公報

【特許文献5】特開平2-209449号公報

【特許文献6】特開平2-15139号公報

【特許文献7】特開平2-93036号公報

【特許文献8】特開平4-128330号公報

【特許文献9】特開平4-187739号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】添加物による改善方法として、特開平7-138691号公報には、Crが金属結合相量に対して5～35重量%含有され、該

結合相量が合金の4～25重量%を占め、残部が平均粒子径1～10 μ mのWCで構成されたアルミ加工用超硬が、また、特表2000-503344号公報には、マイクロ波領域での反応焼結によって得られる3～30質量%の結合金属を含有した微細な複合材料で、さらに金属結合相がNi及びCrからなり、0.01～5質量%のMo, Mn, Al, Si, Cuが添加された超硬合金が記載されている。さらに、特開2001-81526号公報には、結合相が0.35～3.0wt%のCと、3.0～30.0wt%のMnと、3.0～25.0wt%のCrとを含有したFeからなる鉄基超硬合金が記載されている。

【0005】

これらの3公報に開示された超硬合金は、いずれも添加金属により結合相が強化されているものの、結合相の含有量が相対的に少ないために効果が低く、また均一組成（表面と内部）の合金を前提としているため、硬さと靱性とを同時に向上させるには不十分という問題がある。

【0006】

一方、傾斜化による改善方法として、特開平2-209448号公報及び特開平2-209449号公報には、合金の内部よりも結合相量の少ない表面領域を形成させた超硬合金が記載されている。これら両公報に開示された超硬合金は、表面領域の結合相量が減少して高硬度となるものの、靱性の低下を伴うために、硬さと靱性の同時向が不十分であり、また表面領域の結合相を顕著に貧化させて傾斜化することが困難であるという問題がある。

【0007】

また、特開平2-15139号公報及び特開平2-93036号公報には、N₂分圧を変化させて焼結することにより表面近傍の硬質相を窒化させ、かつ結合相量を減少させて、表面部を内部より高靱性、高硬度にしたTiCN基サーメットが記載されている。しかし、両公報のTiCN基サーメットでは、表面部の耐磨耗性は改善されるものの、耐欠損性の改善が不十分であり、実用上の用途が限定されるという問題がある。

【0008】

さらに、特開平4-128330号公報及び特開平4-187739号公報に

は、表面から 0.2 ~ 10 mm 内部までの表面層において、Cr, Mo, V, Ta, Al, Zr, Nb, Hf, W, Si, B, P, C の中の少なくとも 1 種の拡散元素が表面から内部に向かって漸次減少し、かつ結合相量あるいは硬質相粒径が表面から内部に向かって漸次増加している超硬合金及びサーメットが記載されている。これら両公報に開示された超硬合金、サーメットの表面近傍は、結合相量の減少あるいは硬質相の微粒化によって高硬度、高耐摩耗性になると共に、拡散元素の含有による結合相の強靱化効果によって高靱性、高耐欠損性、高耐塑性変形性になるものではあるが、表面層に存在する拡散元素の種類によって、実用上の用途が限定されるという問題がある。

【0009】

本発明は、上記の様な問題点を解決したもので、具体的には、Cr, Au, Ge, Cu, Sn, Al, Ga, Ag, In, Mn, Pb の中から選ばれた少なくとも 1 種以上の特定金属元素を添加し、雰囲気を制御して焼結し、特定金属元素が焼結合金の表面から内部に向かって漸次増加する傾斜組成材とすることによって、表面近傍も含めた焼結合金全体が顕著に高硬度、高靱性となり、結果として実用性能の大幅改善と用途拡大を達成できる傾斜組成焼結合金及びその製造方法の提供を目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、従来の添加物や傾斜組成化による硬質焼結合金の硬さと靱性（あるいは耐摩耗性と耐欠損性）の同時向上について更に検討していた所、特定の金属元素を添加すれば向上すること、この特定金属元素を内部に多く残留（表面近傍に少なく）させた傾斜組成材にすると著しく向上すること、特定金属元素は少なくとも鉄族金属よりも沸点が低いこと、傾斜組成化にすることによって表面近傍の硬さが向上する理由は主に金属結合相の貧化によること、靱性が向上する理由は主に内部との金属結合相量の差異に基づく圧縮応力の発生であること、そしてこの傾斜組成材を得るには、焼結時に特定金属元素の飛散を抑えて一旦は均一組成とした後、高真空にして表面から特定金属元素を飛散させれば良いという知見を得て本発明を完成するに至ったものである。

【0011】

すなわち、本発明の傾斜組成焼結合金は、1～40重量%の鉄族金属と、0.1～10重量%のCr, Au, Ge, Cu, Sn, Al, Ga, Ag, In, Mn, Pbの中から選ばれた少なくとも1種以上の特定金属元素と、残りが周期律表の4a, 5a, 6a族金属の炭化物、窒化物及びこれらの相互固溶体の中の少なくとも1種以上を主成分とする硬質相と不可避不純物とからなる焼結合金において、該特定金属元素は該焼結合金の表面から内部に向かって漸次増加し、該焼結合金の表面から1mm以上内部における該特定金属元素の平均濃度(C_{ai})と、表面から0.1mm内部までの該特定金属元素の平均濃度(C_{as})との比が1.3以上($C_{ai}/C_{as} \geq 1.3$)のものである。

【0012】

本発明の焼結合金に含有される特定金属元素は、Cr, Au, Ge, Cu, Sn, Al, Ga, Ag, In, Mn, Pbの中から選ばれた少なくとも1種以上であり、いずれも高温において鉄族金属よりも高い蒸気圧を有する。例えば、焼結温度付近である1423℃における蒸気圧は、鉄族金属のCo, Niが約0.26Pa、Feが約0.66Paであるのに対して、Cr, Au, Geでは約2.6Pa、Cuでは約13Pa、Snでは約20Pa、Alでは約26Pa、Gaでは約93Pa、Agでは約400Pa、Inでは約1kPa、Mnでは約1.3kPa、Pbでは約13kPaとなっている。ここで、鉄族金属よりも高い蒸気圧を有する金属元素は多数あるが、Bi, Zn, Cd, Pd, Sb, Mgなどは蒸気圧が高過ぎるために傾斜組成の制御が困難であり、多くの希土類金属元素やBeも本発明の特定金属元素とほぼ同じ蒸気圧範囲にあるが、非常に活性なために酸化物を形成し、金属として飛散させることが困難である。

【0013】

そして特定金属元素の含有量は、0.1重量%未満では焼結時の飛散による傾斜組成化が不十分なために硬さ、靱性の向上効果が少なく、逆に10重量%を超えて多くなると、結合相の軟化(Au, Cu, Ga, Ag, In, Pb)や脆化(Ge, Sn, Al)あるいは炭化物の生成(Cr, Mn)などにより合金全体の特性が劣化するため、特定金属元素の含有量を0.1～10重量%と定めた。

【0014】

さらに、特定金属元素は、表面から内部に向かって漸次増加している。焼結体表面からの特定金属元素の濃度分布は、焼結保持後の温度と雰囲気圧力の制御によって様々に変化できるが、少なくとも所定の距離間で所定の濃度差を持たないと、傾斜組成化による硬さと靱性の同時向上効果が少ない。すなわち、表面から1mm以上内部における特定金属元素の平均濃度 (C_{ai}) と、表面から0.1mm内部までの特定金属元素の平均濃度 (C_{as}) との比が1.3以上 ($C_{ai}/C_{as} \geq 1.3$) となっているものである。濃度比: C_{ai}/C_{as} は、1.3未満であると特定金属元素の傾斜化が不十分であるために、硬さと靱性の同時向上効果が少ない。好ましい濃度比は2~20の範囲であるが、 C_{as} が殆ど0で C_{ai}/C_{as} が無限大となっても良い。

【0015】

本発明の傾斜組成焼結合金に含有される鉄族金属は、Co, Ni, Feの少なくとも1種であり、特定金属元素及び一部の4a, 5a, 6a族金属と合金化し、結合相を形成しているものである。ここで、具体的な結合相としては、20重量%以下のW, Cr, Moを固溶したCo-Cr, Co-Au, Co-Cu-W, Co-Sn-Mo, Co-Ag-W, Ni-Cr-Mo, Ni-Al, Ni-Ge-Cr, Fe-Mn, Fe-Mn-Inなどの合金を挙げることができる。

【0016】

そして、鉄族金属が結合相の主成分となることから、その含有量は1重量%未満では焼結不足となって硬さ、強度、靱性とも低下し、逆に40重量%を超えて多くなると、硬さや耐摩耗性が顕著に低下するため、鉄族金属量を1~40重量%と定めた。

【0017】

さらに、本発明の焼結合金における鉄族金属は、表面から内部に向かって漸次増加していると傾斜組成化が更に促進されるので好ましい。焼結体表面からの鉄族金属の濃度分布は、焼結時に鉄族金属が表面から飛散しなければ一定であるが、鉄族金属の蒸気圧以下に雰囲気圧力を保つか、あるいは鉄族金属の蒸気圧以上であっても特定金属元素の添加による共沸点効果（蒸気圧の増大）により、鉄族

金属の飛散は可能である。すなわち、鉄族金属の濃度分布は、表面から 1 mm 以上内部における鉄族金属の平均濃度 (C_{bi}) と、表面から 0.1 mm 内部までの鉄族金属の平均濃度 (C_{bs}) との比が 1.1 以上 ($C_{bi}/C_{bs} \geq 1.1$) であると、特定金属元素による傾斜組成と相乗的に効果を発揮するので好ましい。ここで C_{bs} は 1 重量% 以上であることが望ましい。

【0018】

本発明の焼結合金における特定金属元素量と鉄族金属量との関係は、鉄族金属量に対して特定金属元素の含有量が 5 重量% 未満であると、特定金属元素と鉄族金属の同時傾斜化による相乗効果が少なく、逆に 50 重量% を超えて多くなると特定金属元素の多量かつ急激な飛散による変形や巣孔の発生が問題となるので、5 ~ 50 重量% の範囲が好ましい。また、特定金属元素と鉄族金属の組合せは、例えば、Cr は Co, Ni, Fe のいずれでも効果的が高く、Ge, Al は Ni との組合せが、Cu, Mn は Fe との組合せが望ましい。

【0019】

本発明の傾斜組成焼結合金における硬質相は、炭化タングステン、または炭化タングステンと 4a, 5a, 6a 族金属の炭化物、窒化物及びこれらの相互固溶体の中の少なくとも 1 種以上からなる立方晶化合物とであると実用上好ましい。ここで、立方晶化合物として具体的には、VC, TaC, NbC, TiN, HfN, (W, Ti)C, (W, Ti, Ta)C, (W, Ti, Ta)(C, N), (Ti, W, Mo)(C, N) などを挙げることができる。また、一部の硬質相は、立方晶化合物に属さない Cr_7C_3 , Mo_2C などであっても良い。

【0020】

さらに、本発明の焼結合金における硬質相は、チタンの炭化物、窒化物、炭窒化物の中の少なくとも 1 種を 30 重量% 以上と、残りがチタンを除く 4a, 5a, 6a 族金属の炭化物、窒化物、炭窒化物の中の少なくとも 1 種以上とであると実用上好ましい。具体的には、炭窒化チタンの芯部が Ti と Mo, V, Ta, Nb, W の中から選ばれた 1 種以上とからなる炭窒化物固溶体に包囲された有芯構造を有する硬質相である。ここで、窒素含有の焼結合金を真空焼結すると、表面からの脱窒に伴う結合相の貧化（傾斜組成化）が起こるので、本発明の特定金属

元素による傾斜組成化と併用しても良い。

【0021】

本発明の傾斜組成焼結合金は、従来から行われている粉末冶金法を応用して作製できるが、次の方法で行うと傾斜組成の最適化が容易となる。

【0022】

すなわち、本発明の傾斜組成焼結合金の製造方法は、1～40重量%の鉄族金属粉末と、0.1～10重量%のCr, Au, Ge, Cu, Sn, Al, Ga, Ag, In, Mn, Pbの中から選ばれた少なくとも1種以上の特定金属元素粉末と、残り周期律表の4a, 5a, 6a族金属の炭化物、窒化物及びこれらの相互固溶体の中の少なくとも1種以上からなる硬質相形成粉末とを粉碎混合して混合粉末を得る第1工程、該混合粉末を所定の形状に成形して粉末成形体を得る第2工程、該粉末成形体を特定金属元素の蒸気圧以上の不活性雰囲気中で1250～1550℃に加熱・保持して焼結する第3工程、加熱保持温度から液相凝固温度までの温度範囲において、特定金属元素の蒸気圧以下の不活性雰囲気（高真空）に変更する第4工程とからなる方法である。

【0023】

本発明方法の第1工程で用いる各金属粉末の代替粉末として、例えばCo-Cu, Ni₃Al, Fe-Mnなど特定金属元素と鉄族金属との合金、金属間化合物、あるいはCr₃C₂, Al₄C₃, CuO, SnO₂, In₂O₃など特定金属元素の炭化物、酸化物などがあり、これらを金属量に換算して用いると、均一混合、酸化防止、焼結性向上など点から望ましい。

【0024】

本発明方法の第3工程は、従来の真空あるいは非酸化性雰囲気中での焼結に類似するが、少なくとも所定焼結温度での保持中には、添加した特定金属元素の蒸気圧以上の不活性ガスを導入することによって、焼結合金表面からの特定金属元素の飛散を抑え、一旦は均一組成の焼結合金とする工程である。従って、焼結温度までの加熱雰囲気は、特定金属元素の蒸気圧以下の真空中であっても良いが、高い蒸気圧を持つ特定金属元素を添加した場合には、加熱途中から不活性ガスを導入する必要がある。また、導入する不活性ガスとしてAr, Heを挙げられる

が、焼結合金の組成によっては N_2 や CO を混合しても良い。

【0025】

本発明方法の第3工程における焼結温度は、鉄族金属と特定金属元素とを主成分とした結合相が液相として存在する温度範囲であり、 $1250^{\circ}C$ 未満では特定金属元素の均一化が遅く、また焼結不足となって硬さ、強度などが低下し、逆に $1550^{\circ}C$ を超えて大きくなる特定金属元素の飛散・消滅や硬質相の異常粒成長による硬さ低下が起こる。

【0026】

本発明方法の第4工程は、第3工程で得られた均一組成の焼結合金を傾斜組成化する工程である。すなわち、焼結温度から液相凝固温度までの温度範囲において、特定金属元素の蒸気圧以下の不活性雰囲気（高真空）に変更することによって、焼結合金の表面から特定元素を飛散させる工程である。雰囲気を変更する温度は、添加した特定金属元素の種類によって調整することが望ましく、具体的には、比較的蒸気圧の低い Cr 、 Au 、 Ge などでは焼結温度での一定時間の保持が、比較的蒸気圧の高い Ga 、 Ag 、 In 、 Mn 、 Pb などでは液相凝固温度までの途中温度で一定時間保持すると良い。

【0027】

本発明方法の第4工程におけるは雰囲気圧力は、特定金属元素の蒸気圧以下であれば良いが、その $1/10$ 程度とすることが望ましい。また、雰囲気圧力を鉄族金属の蒸気圧以下にすると、鉄族金属の飛散も伴うために傾斜組成化が促進されるので望ましい。さらに、2種以上の特定金属元素を添加する場合には、その平均蒸気圧を基準とするが、極端に蒸気圧の異なる組合せは避けた方が良い。

【0028】

【作用】

本発明の本発明の傾斜組成焼結合金は、添加された特定金属元素が焼結時に焼結合金の表面から飛散することによって傾斜組成化を促進する作用をし、また特定金属元素が鉄族金属の飛散を助長して傾斜組成化を更に促進する作用をし、焼結合金の表面近傍における特定金属元素と鉄族金属の質化が表面近傍に硬さと靱性（耐摩耗性と耐欠損性）を同時に付与する作用をし、焼結合金の内部に残存し

た特定金属元素が鉄族金属結合相を強化する作用をし、表面近傍と内部との適切な傾斜組成化が合金全体として合金特性及び実用性能を向上させる作用をしているものである。

【0029】

【実施例1】

市販の平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ のWC (WC/Fと略記), $2.1\mu\text{m}$ のWC (WC/Mと略記), $0.02\mu\text{m}$ のカーボンブラック (Cと略記), $0.5\mu\text{m}$ のW, $1.0\mu\text{m}$ のTaC, $1.1\mu\text{m}$ の(W, Ti, Ta)C (重量比でWC/TiC/TaC=50/30/20), $1.2\mu\text{m}$ のTiN, $1.7\mu\text{m}$ の Mo_2C , $1.0\mu\text{m}$ のCo, $1.7\mu\text{m}$ のNi, $1.5\mu\text{m}$ のFe及び $2.3\mu\text{m}$ の Cr_3C_2 (86重量%Cr), -325#のGe, Cu, Sn, Ni_3Al (13.3重量%Al), Ag, In_2O_3 (82重量%In), Mnの各粉末を用いて、表1に示す配合組成に秤量し、ステンレス製ポットにアセトン溶媒と超硬合金製ボールと共に挿入し、48時間の混合粉碎後、乾燥して混合粉末を得た。ここで、配合炭素量は、焼結後に中炭素合金 (遊離炭素あるいは $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, $\text{Ni}_2\text{W}_4\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ などを析出しない健全相領域範囲の中央) となるように、CあるいはWの添加により調整した。そして、これらの粉末を金型に充填し、 196MPa の圧力でもって $5.3\times 10.5\times 31\text{mm}$ の圧粉成形体を作製し、カーボンブラック粉末を塗布したカーボン板上に設置した後、焼結炉に挿入して加熱焼結し、本発明品1~15及び比較品1~15の超硬合金を得た。適用した昇温、焼結、冷却の各工程における雰囲気条件の詳細を表2に一括して示し、その雰囲気条件番号を焼結保持での温度、時間と共に表1に併記した。

【0030】

【表1】

試料 番号	配合組成 (重量%)	焼結条件 (°C-min)	雰囲気 条件番号
本 発 明 品	1 97.0WC/F-2.0Co-1.0Cr ₃ C ₂	1500-35	条件 1
	2 91.7WC/M-8.0Co-0.3Cr ₃ C ₂	1420-35	条件 1
	3 90.0WC/M-8.0Co-2.0Cr ₃ C ₂	1420-35	条件 1
	4 81.0WC/M-3.0W-8.0Co-8.0Cr ₃ C ₂	1420-39	条件 2
	5 89.0WC/M-2.0W-8.0Ni-1.0Ge	1420-35	条件 1
	6 89.0WC/M-2.0TaC-8.0Co-1.0Cu	1400-39	条件 2
	7 89.0WC/M-8.0Co-2.0Cu-1.0Sn	1400-39	条件 2
	8 91.0WC/M-8.0Co-1.0Sn	1400-39	条件 2
	9 91.0WC/M-4.0Ni-5.0Ni ₃ Al	1440-35	条件 1
	10 91.0WC/M-8.0Co-1.0Ag	1400-40	条件 4
	11 89.6WC/M-0.4C-8.0Co-2.0In ₂ O ₃	1400-40	条件 5
	12 88.7WC/M-0.3C-1.0Mo ₂ C-7.0Fe-1.0Ni-2.0Mn	1420-40	条件 5
	13 87.0WC/M-2.0(W, Ti, Ta)C-1.0TiN-5.0Co-5.0Ni ₃ Al	1440-40	条件 6
	14 35.0WC/F-32.0(W, Ti, Ta)C-25.0Co-8.0Cr ₃ C ₂	1380-39	条件 2
	15 87.7WC/M 0.3C 8.0Fe 1.0Cr ₃ C ₂ 1.0Cu 1.0Mn	1420-40	条件 3
比 較 品	1 本発明品 1 と同一	1500-40	条件 7
	2 本発明品 2 と同一	1420-40	条件 7
	3 本発明品 3 と同一	1420-40	条件 7
	4 本発明品 4 と同一	1420-40	条件 7
	5 本発明品 5 と同一	1420-40	条件 7
	6 本発明品 6 と同一	1400-40	条件 7
	7 本発明品 7 と同一	1400-40	条件 7
	8 本発明品 8 と同一	1400-40	条件 7
	9 本発明品 9 と同一	1440-40	条件 7
	10 本発明品 10 と同一	1400-40	条件 8
	11 本発明品 11 と同一	1400-40	条件 8
	12 本発明品 12 と同一	1420-40	条件 9
	13 本発明品 13 と同一	1440-40	条件 7
	14 本発明品 14 と同一	1380-40	条件 8
	15 本発明品 15 と同一	1420-40	条件 7

注) * 所定温度まで雰囲気はすべて約 5 Pa の真空であり、また 1000℃ 以上の昇温速度を約 15℃/min とした。

** 1000℃ までの冷却速度を約 10℃/min とした。

【0031】

【表 2】

条件 番号	雰囲気と温度範囲		
	昇温時*	焼結時	冷却時**
1	1300℃ から 100Pa の Ar	100Pa の Ar	0.1Pa の真空に 5min 間保持して冷却
2	1300℃ から 100Pa の Ar	100Pa の Ar	0.1Pa の真空に 1min 間保持して冷却
3	1300℃ から 100Pa の Ar	100Pa の Ar	0.1Pa の真空
4	1200℃ から 1kPa の Ar	100Pa の Ar	1Pa の真空
5	1000℃ から 0.1MPa の Ar	0.1MPa の Ar	1350℃ で 1Pa の真空に 10min 間保持して冷却
6	1300℃ から 100Pa の Ar+20%N ₂	100Pa の Ar+20%N ₂	0.1Pa の真空
7	5Pa の真空	3Pa の真空	1Pa の真空
8	1300℃ から 1kPa の Ar	1kPa の Ar	1kPa の Ar
9	1000℃ から 0.1MPa の Ar	0.1MPa の Ar	0.1MPa の Ar

こうして得られた各超硬合金の試片（約 4.3×8.5×25mm）を #230 のダイヤモンド砥石で湿式研削加工し、4.0×8.0×25.0mm の形状に作製した。この際、4.0×25mm となる 2 面の内、一方の面（A 面と略記）については研削加工代（焼結肌の表面からの距離）を 0.1mm とした。そして、A 面に引っ張り応力が働くように治具にセットし、JIS 法による抗折力を測定した。また、A 面を 1μm のダイヤモンドペーストでラップ加工した後、ビッカース圧子を用いた荷重：294N での硬さ及び破壊靱性値 K_{1C}（IM 法）を測定した。これらの結果を表 3 に示す。これらの結果によれば、雰囲気を制御して焼結した本発明品は、同一組成の混合粉末を従来方法で焼結した比較品に比べ、抗折力で 200～500MPa 程度高く、硬さと破壊靱性値はそれぞれ同等以上で、かつ少なくとも一方は顕著に高くなっている。

【0032】

【表3】

試料 番号		抗折力 (MPa)	硬さ (HV)	破壊靱性値 (MPa・m ^{1/2})
本 発 明 品	1	1770	2020	9.1
	2	3220	1650	12.2
	3	3440	1680	14.6
	4	2890	1630	15.2
	5	2910	1510	15.4
	6	3420	1620	14.5
	7	3650	1640	15.6
	8	3360	1650	11.6
	9	2450	1590	12.1
	10	3390	1630	14.5
	11	3140	1650	13.2
	12	2890	1600	15.9
	13	2970	1570	11.2
	14	2530	1410	19.8
	15	3030	1700	14.1
比 較 品	1	1320	1920	6.1
	2	2920	1600	11.2
	3	3280	1610	11.8
	4	2080	1590	12.2
	5	2190	1450	13.5
	6	3090	1580	12.1
	7	2750	1540	13.5
	8	2910	1600	10.4
	9	1670	1530	11.1
	10	3040	1590	12.6
	11	2420	1600	11.7
	12	2000	1540	11.4
	13	2780	1550	10.2
	14	2430	1300	18.5
	15	2270	1600	9.8

【0033】

次に、得られた各超硬合金の別試片を切断し、断面を研磨、ラップ加工して組成分析用の試料を作製した。そして、走査型分析電顕を使用し、表面（焼結肌）

から内部に向かって組成のライン分析（断面の中心を通過して対面まで）を行った。このライン分析結果から、特定金属元素と鉄族金属元素のそれぞれについて、表面から 0.1 mm 内部までの平均濃度 (C_{as} , C_{bs}), 1 mm 以上内部における平均濃度 (C_{ai} , C_{bi}) 及び合金全体の平均濃度 (C_a , C_b) を求めた。また、鉄族金属に対する特定金属元素の含有量 (C_a / C_b) を合金全体の平均濃度から求めた。これらの結果を表 4 に示す。

【0034】

【表 4】

試料 番号		特定金属元素の濃度(重量%)			鉄族金属の濃度(重量%)			Ca/Cs (重量%)
		表面	内部	全体	表面	内部	全体	
本 発 明 品	1	0.18Cr	0.85Cr	0.80Cr	1.15Co	1.93Co	1.89Co	42.3
	2	0.14Cr	0.25Cr	0.23Cr	6.89Co	7.91Co	7.82Co	2.9
	3	0.85Cr	1.74Cr	1.58Cr	5.44Co	8.04Co	7.65Co	20.6
	4	2.54Cr	6.84Cr	6.14Cr	7.34Co	8.13Co	8.02Co	76.5
	5	0.24Ge	0.97Ge	0.83Ge	5.66Ni	7.98Ni	7.79Ni	10.7
	6	0.37Cu	1.02Cu	0.95Cu	7.56Co	7.92Co	7.86Co	12.1
	7	0.88Cu 0.13Sn	1.98Cu 0.95Sn	1.76Cu 0.75Sn	7.64Co	7.89Co	7.87Co	31.9
	8	0.22Sn	0.98Sn	0.90Sn	7.85Co	7.98Co	7.91Co	11.4
	9	0.12Al	0.66Al	0.58Al	4.73Ni	9.24Ni	8.94Ni	6.5
	10	0.21Ag	0.91Ag	0.76Ag	7.92Co	8.05Co	8.00Co	9.5
	11	0.31In	1.54In	1.43In	8.10Co	8.11Co	8.09Co	17.7
	12	0.14Mn	1.89Mn	1.82Mn	7.00Fe 0.97Ni	7.09Fe 1.05Ni	7.05Fe 1.01Ni	22.6
	13	0.30Al	0.53Al	0.50Al	3.28Co 3.02Ni	4.87Co 4.42Ni	4.49Co 4.33Ni	5.7
	14	3.67Cr	6.74Cr	6.64Cr	20.31Co	25.58Co	24.45Co	27.2
	15	0.67Cr 0.22Cu 0.13Mn	0.84Cr 0.95Cu 0.87Mn	0.81Cr 0.86Cu 0.80Mn	6.44Fe	8.22Fe	8.05Fe	30.7
比 較 品	1	0.84Cr	0.87Cr	0.87Cr	2.10Co	2.03Co	2.00Co	43.5
	2	0.24Cr	0.27Cr	0.26Cr	7.88Co	7.96Co	7.92Co	3.3
	3	1.65Cr	1.71Cr	1.72Cr	7.90Co	8.07Co	7.98Co	21.6
	4	6.65Cr	6.89Cr	6.80Cr	8.06Co	8.05Co	8.03Co	84.7
	5	0.99Ge	1.02Ge	1.00Ge	8.01Ni	8.03Ni	8.01Ni	12.5
	6	0.42Cu	0.52Cu	0.48Cu	7.76Co	8.10Co	8.08Co	5.9
	7	0.88Cu 0.29Sn	1.03Cu 0.35Sn	0.95Cu 0.33Sn	8.04Co	8.24Co	8.17Co	15.7
	8	0.25Sn	0.30Sn	0.28Sn	8.00Co	8.06Co	8.02Co	3.5
	9	0.70Al	0.64Al	0.65Al	9.54Ni	9.29Ni	9.34Ni	7.0
	10	0.96Ag	0.98Ag	0.98Ag	7.92Co	7.95Co	7.95Co	12.3
	11	1.49In	1.59In	1.57In	7.87Co	8.00Co	7.95Co	19.7
	12	1.78Mn	1.95Mn	1.92Mn	7.05Fe 0.97Ni	7.01Fe 0.97Ni	7.01Fe 0.98Ni	24.0
	13	0.50Al	0.54Al	0.53Al	4.98Co 4.36Ni	4.87Co 4.32Ni	4.89Co 4.33Ni	5.7
	14	6.67Cr	6.80Cr	6.74Cr	25.03Co	25.11Co	25.10Co	26.9
	15	0.87Cr 0.42Cu 0.14Mn	0.87Cr 0.48Cu 0.18Mn	0.88Cr 0.46Cu 0.16Mn	8.05Fe	8.13Fe	8.11Fe	18.5

【0035】

そして、表4の測定値から特定金属元素と鉄族金属についての濃度比（ C_{ai}/C_{as} と C_{bi}/C_{bs} ）を計算した。また、焼結に伴う飛散量（特定金属元素と鉄族金属の和）を配合量重量と表4での分析結果との差異として算出した。但し、焼結に伴う飛散以外の重量減（例えば、混合粉末の酸素、揮発成分など）

による影響は考慮していない。以上の計算結果を表 5 に示す。これらの結果から、以下の点が確認される。

(1) いずれの本発明品も $C a i / C a s \geq 1.3$ を満足（但し、複合添加の本発明品 15 では Mn のみ）しており、比較品と同一組成の混合粉末を用いても、雰囲気制御焼結によって十分な傾斜組成化が可能である。

(2) $C b i / C b s$ に関しては、焼結保持の後期で高真空に変更したものが ≥ 1.1 を満足している。従来方法の比較品はいずれも 1.0 に近い。

(3) 飛散量は概ね本発明品の方が多い。但し、比較品 7, 15 では、蒸気圧の高い Cu, Sn, Mn が添加されているにも係わらず真空中で焼結したために、飛散量が多くなったと考えられる。

【0036】

【表 5】

試料 番号		特定金属元素の濃度比 (Cai/Cas)	鉄族金属の濃度比 (Cbi/Cbs)	飛散量の計算値 (重量%)
本 発 明 品	1	Cr=4.72	Co=1.68	5.9
	2	Cr=1.78	Co=1.14	2.5
	3	Cr=2.05	Co=1.48	5.0
	4	Cr=2.69	Co=1.11	4.8
	5	Ge=4.04	Ni=1.39	4.2
	6	Cu=2.76	Co=0.93	2.1
	7	Cu=2.25, Sn=7.31	Co=1.03	5.6
	8	Sn=4.45	Co=1.02	2.1
	9	Al=5.5	Ni=1.95	-0.6
	10	Ag=4.33	Co=1.02	2.6
	11	In=4.97	Co=1.00	1.2
	12	Mn=13.5	Fe=1.01, Ni=1.08	1.2
	13	Al=1.77	Co=1.48, Ni=1.46	6.8
	14	Cr=1.84	Co=1.26	5.7
	15	Cr=1.25, Cu=4.32, Mn=1.09	Fe=1.28	3.1
比 較 品	1	Cr=1.04	Co=0.97	-0.3
	2	Cr=1.13	Co=1.01	0.9
	3	Cr=1.04	Co=1.02	0.2
	4	Cr=1.04	Co=0.99	0.3
	5	Ge=1.03	Ni=1.00	-0.1
	6	Cu=1.23	Co=1.04	4.9
	7	Cu=1.17, Sn=1.20	Co=1.02	14.1
	8	Sn=1.21	Co=1.01	7.7
	9	Al=0.91	Ni=0.97	0.1
	10	Ag=1.02	Co=1.00	0.8
	11	In=1.07	Co=1.02	1.2
	12	Mn=1.10	Fe=0.99, Ni=1.00	0.9
	13	Al=1.09	Co=0.98, Ni=0.99	2.5
	14	Cr=1.02	Co=1.00	0.1
	15	Cr=1.00, Cu=1.14, Mn=1.28	Fe=1.01	11.5

【0037】

【実施例 2】

実施例 1 で使用した WC/M, TaC, Mo₂C, Co, Ni, Fe, Cu, Ni₃Al, Ag, Mn 及び 1.3 μm の TiC, 1.3 μm の Ti(C, N) (重量比で TiC/TiN = 50/50) の各粉末を、表 6 に示す配合組成に秤量し、実施例 1 と同様の方法・条件でもって混合、加圧成形、焼結を行い、本発明品 16 ~ 20 及び比較品 16 ~ 20 のサーメットを得た。焼結時に用いた雰囲気条件は実施例 1 の表 2 中のものであり、その条件番号と焼結条件を表 6 に併記した。

【0038】

【表 6】

試料 番号	配合組成 (重量%)	焼結条件 (℃-min)	雰囲気の 条件番号
本 発 明 品	16 70.0TiC-10.0Mo ₂ C-15.0Ni-5.0Cu	1420-39	条件 2
	17 50.0TiC-10.0WC/M-30.0Fe-10.0Mn	1380-40	条件 5
	18 40.0TiC-20.0Ti(C, N)-10.0WC/M-10.0TaC-5.0Mo ₂ C-9.0Ni-6.0Ni ₃ Al	1420-40	条件 6
	19 34.0TiC-20.0Ti(C, N)-10.0WC/M-10.0TaC-5.0Mo ₂ C-7.0Ni-7.0Co-5.0Ag	1420-40	条件 6
	20 56.0Ti(C, N)-10.0WC/M-10.0TaC-5.0Mo ₂ C-7.0Ni-7.0Co-5.0Mn	1480-40	条件 6
比 較 品	16 本発明品 16 と同一	1420-40	条件 7
	17 本発明品 17 と同一	1380-40	条件 8
	18 本発明品 18 と同一	1420-40	条件 7
	19 本発明品 19 と同一	1420-40	条件 8
	20 本発明品 20 と同一	1480-40	条件 9

【0039】

こうして得られた各サーメットの試片を用い、実施例 1 と同様にして抗折力、硬さ、破壊靱性値を測定した。これらの結果を表 7 に示す。この結果も実施例 1 での超硬合金と同様に、本発明品が高い値を有している。

【0040】

【表 7】

試料 番号		抗折力 (MPa)	硬さ (HV)	破壊靱性値 (MPa・m ^{1/2})
本 発 明 品	16	1630	1820	7.6
	17	1930	1450	8.7
	18	1810	1790	9.2
	19	2020	1730	9.4
	20	2010	1810	9.4
比 較 品	16	1350	1760	6.5
	17	1670	1400	7.6
	18	1530	1750	8.8
	19	1670	1510	9.5
	20	1930	1590	9.4

【0041】

次に、組成分析を行った結果を表8に示す。これらの結果から、サーメット組成においても特定元素添加によって傾斜組成化していることが分かる。

【0042】

【表 8】

試料 番号		特定金属元素			鉄族金属の濃度		
		表面濃度 (重量%)	内部濃度 (重量%)	濃度比 (Cai/Cas)	表面濃度 (重量%)	内部濃度 (重量%)	濃度比 (Cbi/Cbs)
本 発 明 品	16	1.03Cu	4.32Cu	Cu=4.19	13.35Ni	15.17Ni	Ni=1.14
	17	4.24Mn	9.38Mn	Mn=2.21	30.05Fe	30.23Fe	Fe=1.00
	18	0.39Al	0.80Al	Al=2.05	12.02Ni	14.14Ni	Ni=1.18
	19	1.14Ag	4.84Ag	Ag=4.25	6.05Ni 6.16Co	7.04Ni 7.12Co	Ni=1.18 Co=1.16
	20	0.96Mn	4.56Mn	Mn=4.75	5.29Ni 5.34Co	7.13Ni 7.07Co	Ni=1.35 Co=1.32
比 較 品	16	3.62Cu	4.56Cu	Cu=1.26	14.75Ni	15.07Ni	Ni=1.02
	17	8.79Mn	9.64Mn	Mn=1.07	29.98Fe	29.81Fe	Fe=0.99
	18	0.58Al	0.67Al	Al=1.16	14.09Ni	14.18Ni	Ni=1.01
	19	4.57Ag	4.74Ag	Ag=1.04	7.12Ni 7.06Co	6.89Ni 6.83Co	Ni=0.97 Co=0.96
	20	5.03Mn	4.92Mn	Mn=0.98	7.22Ni 7.16Co	6.88Ni 6.93Co	Ni=0.95 Co=0.97

【0043】

【効果】本発明の傾斜組成焼結合金は、同一組成の混合粉末を従来法で焼結した比較品に比べて、強度が10～30%高く、硬さと靱性が同等以上で、かつ少なくとも一方が10～30%高いという顕著に優れた合金特性を有する。従って、本発明品をその表面部が切削工具の切れ刃や耐摩耗工具の摩耗面となるようにして使用すれば、耐摩耗性と耐欠損性の同時向上が図れ、工具寿命の大幅な改善が期待できる。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 表面近傍の硬さ，耐摩耗性と靱性，強度，耐欠損性とを同時に向上させ、かつ内部の合金特性も改善することにより、実用性能の大幅改善と用途拡大を達成できる傾斜組成焼結合金及びその製造方法の提供を目的とする。

【解決手段】 Cr, Au, Ge, Cu, Sn, Al, Ga, Ag, In, Mn, Pbの中から選ばれた少なくとも1種以上の特定金属元素を硬質焼結合金の出発原料粉末に添加し、特定金属元素の蒸気圧以上の不活性ガス雰囲気で加熱保持して均一組成化した後、特定金属元素の蒸気圧以下の真空中に変更することにより、表面から特定金属元素を飛散させて傾斜組成化する。

特願 2 0 0 3 - 0 8 7 9 7 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 1 1 4 4]

1. 変更年月日

1 9 9 5 年 9 月 1 9 日

[変更理由]

住所変更

住 所

神奈川県川崎市幸区堀川町 5 8 0 番地 ソリッドスクエア

氏 名

東芝タンガロイ株式会社